DOI: 10.22067/jmme.2021.72313.1027

ارزیابی مورفولوژی و مکانیزم‌های شکل‌گیری نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته‌شده به‌روش هم‌رسوبی*

مقاله پژوهشی

نرگس جوهری[1] فائزه زهری[2] فاطمه رفعتی[3]

چکیده *یکی از عوامل مهم در تعیین خواص متنوع نانوذرات، مانند خواص مکانیکی، فیزیکی، نوری، مغناطیسی، الکتریکی و بیولوژیکی، مورفولوژی آن‌ها ست. در این پژوهش، نانوذرات اکسیدروی (ZnO) و اکسیدمس (CuO) به‌روش هم‌رسوبی با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. نیترات روی و سولفات مس به‌ترتیب به‌عنوان پیش سازه‌های اکسیدروی و اکسیدمس انتخاب شدند. ساختار بلوری و فازهای شکل‌گرفته و مورفولوژی نانوذرات ایجاد شده به‌ترتیب با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. بررسی ساختار بلوری، فازهای شکل‌یافته و مورفولوژی هر دو نانوذره نشان داد که اکسیدروی و اکسیدمس بدون هیچ‌گونه ناخالصی و با مورفورلوژی‌های متفاوت ساخته شدند. نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به‌دست‌آمده به‌ترتیب ساختارهای کروی- الماسی شکل و سلسله‌مراتبی گل‌مانند داشتند که این مورفولوژی‌های متفاوت ناشی از ساختارهای بلورین متفاوت و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها است که درنهایت منجر به ساختارهای متفاوت آن‌ها می‌شود.*

واژه‌های کلیدی نانوذرات اکسیدروی، نانوذرات اکسیدمس، مورفولوژی، مکانیزم.

مقدمه

در سال‌های اخیر، نانو مواد به‌دلیل نسبت سطح به حجم بالایی که ایجاد می‌کنند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، چرا که این ویژگی منجر به تعیین خواص متفاوت این مواد از جمله خواص الکتریکی، شیمیایی، مکانیکی، فیزیکی، نوری و مغناطیسی آن‌ها می‌شود [1]. در بین نانوذرات، نانوذرات اکسیدروی یک اکسید فلزی مهم با خواص فیزیکی و شیمیایی خاص می‌باشد که در زمینه‌های مختلف [2,3]، مانند ساخت کامپوزیت‌های لاستیکی ضد سایش، پلیمرهای مقاوم به پیر شدن، چقرمه کردن پلیمرها [4]، جاذب قوی پرتو فرابنفش در لوازم آرایشی و ضد آفتاب‌ها [5]، الیاف افزودنی در صنایع نساجی برای مقاومت در برابر پرتو فرابنفش و نور مرئی [6]، فوتو کاتالیزورها [7]، بتن پر بازده [8] و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

علاوه‌بر این، روی، یک عنصر کمیاب و ضروری در بافت‌های استخوان، پوست، ماهیچه، مغز و سیستم‌های مختلف آنزیمی می‌باشد [9,10]. به همین دلیل از نانوذرات اکسیدروی به‌عنوان افزودنی در غذا و دارو استفاده می‌شود [11]. از سوی دیگر، اکسیدمس یک اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع P با شکاف انرژی باریک می‌باشد [12]. اکسیدمس در دستگاه‌های الکترونیکی [13]، سلول‌های الکتروشیمیایی [14]، حسگرها [15]، سلول‌های خورشیدی [16]، کاتالیزورها [17] و غیره استفاده می‌شود. علاوه‌بر این، مس و ترکیبات آن به‌عنوان عوامل ضد میکروبی در تصفیهٔ آب، نساجی و تجهیزات پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [18-20].

مورفولوژی نانوساختارها عامل مهمی در تعیین خواص مواد می‌باشد؛ مورفولوژی‌های مختلف مانند

*تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۶/۱۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۲۳ می‌باشد.
(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکدهٔ فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.
Email: n.johari@iut.ac.ir
(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکدهٔ فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.
(۳) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکدهٔ فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

نانومیله‌ها [21]، نانوکره [22]، نانوصفحه [23]، نانوویسکر [24] و... مورفولوژی‌های متنوع مواد نانو در تحقیقات بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و نشان داده‌اند که خواص متفاوتی در این مواد ایجاد می‌کنند. عواملی مانند روش آماده‌سازی [25]، دما [26]، فشار [27] و غلظت پیش‌سازه [28] مهم‌ترین نقش را در ایجاد مورفولوژی‌های مختلف در نانومواد ایفا می‌کند.

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدمس و اکسیدروی به‌روش هم‌رسوبی ساخته شدند. هر دو نانوذره با پروتکل های یکسان ساخته شدند. تنها تفاوت در پروتکل‌های ساخت نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس در انتخاب پیش‌سازه‌های نمک آن‌ها می‌باشد. پیش‌سازه‌های اکسیدروی و اکسیدمس به‌ترتیب نیترات‌روی و سولفات‌مس انتخاب شدند. از آن‌جایی که ساختار کریستالوگرافی روی و مس از نظر فشردگی ساختار، شباهت نسبی با هم دارند، هدف از انتخاب پیش‌سازه‌های مختلف بررسی تأثیر این پیش سازه‌ها روی مورفولوژی نهایی نانوذرات اکسیدی این دو فلز می باشد. از این‌رو، در این پژوهش، مورفولوژی نهایی هر دو نانوذره و مکانیزم های شکل‌گیری این مورفولوژی‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش آزمایش

تولید نانوذرات اکسیدروی

نانوذرات اکسیدروی به‌روش هم‌رسوبی ساخته شدند. بر این اساس، دو محلول مختلف به نام محلول A و محلول B تهیه شد. برای آماده‌سازی محلول A، نیترات‌روی ($Zn(NO_3)_2$، سیگما- آلدریچ) با غلظت ۰/۵ مولار به آب مقطر اضافه شد و در دمای ٦۰ درجهٔ سانتی‌گراد هم زده شد. محلول B، محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم ($NaOH_3$، مرک) می‌باشد. سپس محلول B به‌آرامی با سرعت ۱۵ قطره در دقیقه به محلول A که در دمای ٦۰ درجهٔ سانتی‌گراد هم زده شده است، اضافه شد. در حین چکاندن، pH محلول به‌دست‌آمده به‌طور مکرر اندازه‌گیری شد. با افزایش pH محلول، رسوبات سفید معلق تشکیل شدند و به‌تدریج افزایش یافتند. وقتی pH سوسپانسیون به‌دست‌آمده به حدود ١٤ رسید، عمل تیتراسیون محلول B متوقف شد. سپس، چندین بار سوسپانسیون با آب مقطر شستشو داده شد تا pH نهایی سوسپانسیون به عدد ۷ رسید. درنهایت، رسوبات سفید به‌دست‌آمده فیلتر شدند و در دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شدند.

تولید نانوذرات اکسیدمس

برای ساخت نانوذرات اکسیدمس بااستفاده از روش هم‌رسوبی، دو محلول C و D تهیه شدند. محلول C و D، به‌ترتیب، محلول ۰/۵ مولار سولفات مس ($CuSO_4$، مرک) و محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم بودند. برای به‌دست آوردن نانوذرات اکسیدمس، محلول D دقیقاً مشابه با پروتکل مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسیدروی که در بخش قبل شرح داده شد به محلول C اضافه شد. رنگ نانوذرات اکسیدمس خشک‌شده قهوه‌ای تیره متمایل به سیاه بود.

بررسی ساختار فازی نانوذرات ساخته‌شده

بلورینگی و ساختار فازی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته شده بااستفاده از الگوی پراش ایکس (XRD, PAN analytical, The Netherlands) مورد ارزیابی قرار گرفتند که از طریق پرتو CuKα با طول موج ١/٥٤ آنگستروم در محدودهٔ زاویه‌ای ۹۰–۱۰ درجه اندازه‌گیری شد.

مطالعهٔ مورفولوژی نانوذرات ساخته‌شده

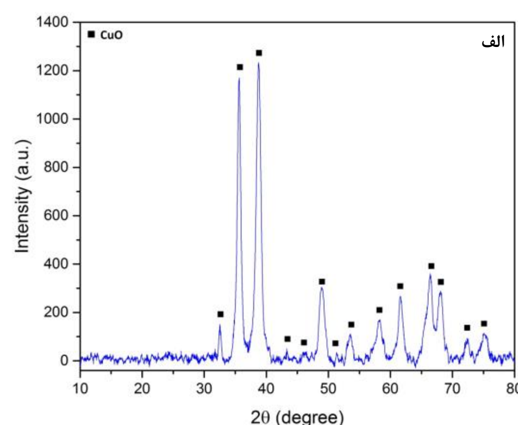
مورفولوژی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس از طریق میکرو سکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN, Czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت و برای بررسی دقیق‌تر فازهای ایجادشده، با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS, TESCAN, Czech Republic) مورد ارزیابی آنالیز عنصری واقع شدند.

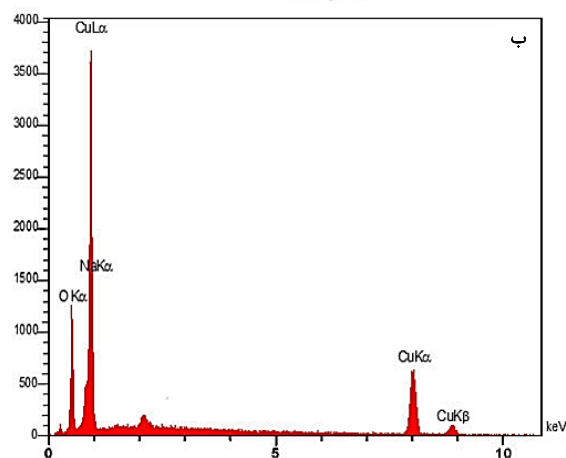
نتایج و بحث

الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده در شکل (۱) نشان داده شده‌است. شکل (۱- الف) فاز

مونوکلینیک اکسیدروی است با پیک‌های نسبتاً پهن که مطابق با کارت استاندارد فاز به‌شمارهٔ ۱۱۹۵-۱۰۱-۹۶ می‌باشد.

علاوه‌بر این، پهنای پیک‌های الگوی پراش ایکس، نشان‌دهندهٔ وجود کریستالیت‌هایی با اندازهٔ نانو می‌باشد. از طرف دیگر، در طیف به‌دست‌آمده، هیچ‌گونه پیک اضافه که معرف ناخالصی در نانوذرات ساخته‌شده باشد در الگوی پراش ایکس به‌دست‌آمده مشاهده نشد. همچنین همان‌طور که در شکل (۱- ب) نشان داده شده‌است، آنالیز عنصری نانوذرات ساخته‌شده، نشان‌دهندهٔ وجود مس و اکسیژن می‌باشد.





شکل ۱ (الف) الگوی پراش ایکس، و (ب) آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسیدمس ساخته‌شده

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسیدمس ساخته‌شده با ساختار سلسله‌مراتبی متشکل از نانوصفحات را نشان می‌دهد که ذرات نهایی اکسیدمس شبیه به گل می‌باشند. ضخامت نانوصفحات بااستفاده از نرم‌افزار Image J حدود ۲۵ ± ٦۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. همچنین قطر ذرات گل‌مانند اکسیدمس حدود ۱۱۲ ± ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. باتوجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ابتدا نانوصفحات اکسیدمس شکل گرفتند، سپس به‌هم پیوستند و ذرات اکسیدروی گل‌مانند، ایجاد شدند. به گفتهٔ یو (Yu) و همکارانش [29] شکل‌گیری ذرات گل‌مانند اکسیدروی در چند مرحله انجام می‌شود که به شرح زیر می‌باشد:

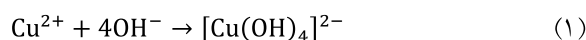
۱) رشد برخی از نانوصفحات نوک تیز اکسیدروی، ۲) جوانه‌زنی و رشد بیشتر نانوصفحات با ابعاد کوچک‌تر و ۳) ایجاد رسوبات جدید اکسیدروی که نسبت‌به مرکز قبلی جهت‌گیری کرده‌اند. بر این اساس، واکنش‌هایی که منجر به شکل‌گیری و رشد ذرات گل‌مانند اکسیدروی می‌شود به شرح زیر می‌باشد [29]:

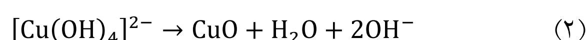
۱) حل شدن یون مس و تبدیل شدن به $[Cu(OH)_4]^{2-}$ که در واکنش (۱) نشان داده شده‌است.

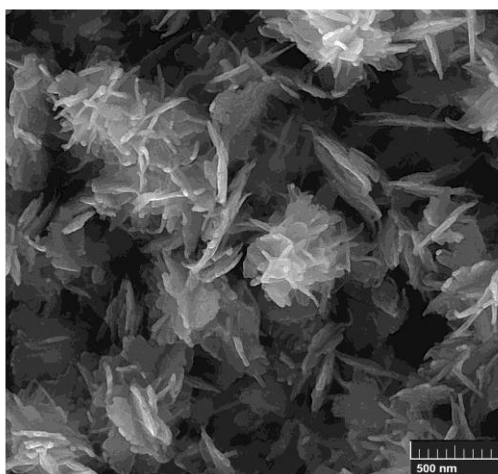
۲) جوانه‌زنی ذرات اکسیدمس که در واکنش (۲) نشان داده شده‌است.

۳) رشد نانوصفحات اکسیدمس روی دانه‌های اکسیدمس.

٤) رشد دانه‌های بزرگ‌تر اکسیدمس و حل شدن دانه‌های کوچک‌تر.


$$Cu^{2+} + 4OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-} \quad (۱)$$

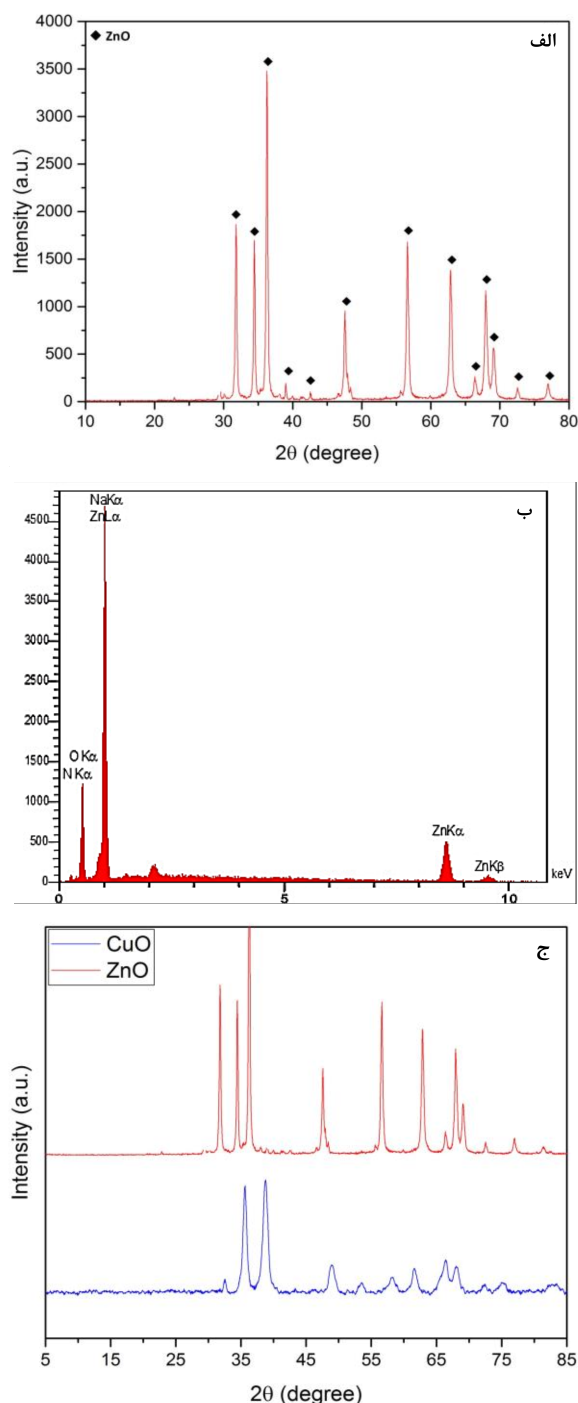

$$[Cu(OH)_4]^{2-} \rightarrow CuO + H_2O + 2OH^- \quad (۲)$$



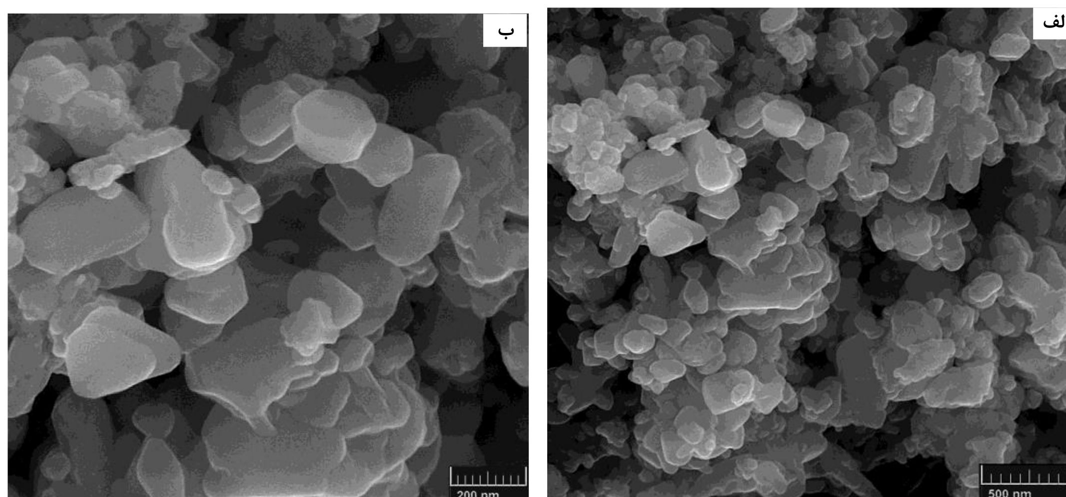
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسیدمس ساخته‌شده

علاوه‌بر این، همان‌طور که در شکل (۱- الف) نشان داده شده‌است، پیک‌های پرشدت، متعلق به صفحات (1 1 1) و ($1\bar{1}1$) می‌باشند که اولین صفحات رشد جهت‌دار اکسیدروی را تشکیل می‌دهند. در واقع، یون‌های $[Cu(OH)_4]^{2-}$ جهت‌گیری شده و در امتداد صفحات (1 1 1) و ($1\bar{1}1$) رشد کرده‌اند [۳۰،۳۱]. گروه آنیون $[Cu(OH)_4]^{2-}$ یک پیش‌سازهٔ معدنی برای تشکیل ذرات اکسیدروی می‌باشد [32]. درواقع دو گروه OH^- به دو گروه کاتیون Cu^{2+} متصل می شود و یک مولکول H_2O تشکیل می شود و دو کاتیون Cu^{2+} به O_2 متصل می‌شوند، درنتیجه زنجیره هایی از گروه‌های CuO_4 تشکیل‌شده و درنتیجه رسوبات CuO شکل می‌گیرند. تمایل گروه‌های آنیونی $[Cu(OH)_4]^{2-}$ به تشکیل خوشه‌های کروی می‌باشد، درنتیجه جوانه‌زنی نانوصفحات اکسیدمس بعد از چگالش رخ می‌دهد [33,34]. با کاهش غلظت $[Cu(OH)_4]^{2-}$ احتمال ایجاد CuO کاهش می‌یابد و منجر به جوانه‌زنی آهستهٔ CuO با ساختارهای لایه‌ای و صفحه‌ای‌شکل می‌شود. درحالی‌که با افزایش غلظت OH^-، اکسیدروی تمایل به آگلومره شدن پیدا می‌کند بدون آن‌که ساختار لایه‌ای ایجاد کند [33,35]. به‌دلیل مکانیزم استوالد رایپنینگ (Ostwald ripening) و اختلاف نسبت سطح به حجم، نانوصفحات و کریستال‌های کوچک ناپدید می‌شوند و ذرات بزرگ‌تر بیشتر رشد می‌کنند، سپس ساختار به شکل گل در می‌آید [29,36].

شکل (۳- الف) الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته شده با ساختار فاز هگزاگونال را نشان می‌دهد که مطابق با کارت مرجع استاندارد فاز به‌شمارهٔ ۹۶-۹۰۱-۱۶۶۳ می‌باشد. آنالیز عنصری نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده، در شکل (۳- ب) نشان می‌دهد که روی و اکسیژن تنها عناصری هستند که در ترکیب این نانوذرات وجود دارند. علاوه‌بر این، شکل (۳- ج) مقایسهٔ الگوی پراش ایکس هر دو نانوذرهٔ اکسیدروی و اکسیدمس ساخته‌شده را نشان می‌دهد که پیک‌های به‌دست‌آمدهٔ اکسیدمس از اکسیدروی پهن‌تر می‌باشد؛ یعنی ابعاد نانوذرات اکسیدمس ساخته‌شده، نسبت‌به نانوذرات اکسیدروی ریزتر هستند. ارزیابی ابعاد ذرات به‌کمک نرم‌افزار Image J نیز این ادعا را ثابت کرد و اندازهٔ متوسط نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده را حدود ۳۵ ± ۸۸ اندازه‌گیری نمود.

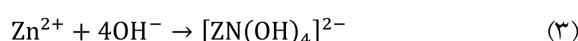


شکل ۳ (الف) الگوی پراش ایکس، (ب) آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده و (ج) الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدمس و اکسیدروی ساخته‌شده



شکل ٤ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده با بزرگ‌نمایی‌های الف) ۷۵ برابر و ب) ۱۵۰ برابر

شکل (٤) تصاویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی و مورفولوژی نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده را نشان می‌دهد که نانوذراتی با ساختار کروی- الماسی‌شکل می‌باشند. درواقع، شکل‌گیری نانوذرات کروی- الماسی‌شکل اکسیدروی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین $[Zn(OH)_4]^{2-}$ و سطوح قطبی می‌باشد و این پدیده باعث جوانه‌زنی اکسیدروی می‌شود. در حضور سدیم هیدروکسید، آنیون $[Zn(OH)_4]^{2-}$ از واکنش زیر به‌دست می‌آید:



$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow [ZN(OH)_4]^{2-} \qquad (۳)$$

به گفتهٔ ون (Wen) و همکارانش [37] مطالعهٔ غلظت‌های مختلف NaOH نشان داده‌است که چه مقدار $[Zn(OH)_4]^{2-}$ برای رشد ZnO کافی است. در پژوهش حاضر، محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH) باعث برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی ضعیف بین $[Zn(OH)_4]^{2-}$ و سطوح قطبی می‌شود، درنتیجه نانوذرات کروی‌شکل اکسیدروی و نانوذرات اکسیدروی با جهت‌گیری ترجیحی در ساختار الماسی ایجاد شده‌است [28,37]. از طرفی می‌توان ساختار الماسی‌شکل نانوذرات اکسیدروی را به ساختار بلوری هگزاگونال عنصر روی مرتبط دانست.

درواقع، این اختلاف بین ساختارهای کریستالی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها مربوط می‌شود که درنهایت منجر به ساختارهای متفاوت آن‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به روش هم‌رسوبی با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. ساختار فازی و مورفولوژی نانوذرات ساخته‌شده مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که نانوذرات مورد نظر، بدون هیچ‌گونه ناخالصی اضافه‌ای ساخته شده‌اند؛ اما مورفولوژی‌های این نانوذرات کاملاً با یکدیگر متفاوت بود. نانوذرات اکسیدروی ساختار کروی شکل- الماسی شکل داشتند، اما نانوذرات اکسیدمس ساختار سلسله‌مراتبی شبیه به گل پیدا کرده بودند که از کنار هم قرار گرفتن نانوصفحات، تشکیل شده بود. به‌طور خلاصه می‌توان گفت که تفاوت بین ساختارهای کریستالی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ناشی از اختلاف بین برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها می‌باشد و منجر به ایجاد ساختارهای متفاوت در آن‌ها می‌گردد.

مراجع

1. Gopal, V.V., and Kamila, S., "Effect of Temperature on the Morphology of Zno Nanoparticles: A Comparative Study", *Applied Nanoscience*, Vol. 7, No. 75, pp. 3-4, (2017).
2. Adam, R.E., Pozina, G., Willander, M., and Nur, O., "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Co-Precipitation Method for Solar Driven Photodegradation of Congo Red Dye at Different ph", *Photonics Nanostructures-Fundamentals Applications*, Vol. 32, pp. 11-18, (2018).
3. Jiang, J., Pi, J., and Cai, J., "The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", *Bioinorganic Chemistry Applications*, (2018).
4. Kołodziejczak-Radzimska, A., and Jesionowski, T., "Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review", *Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 2833-2881, (2014).
5. Nayak, S., Chaudhari, A., and Vaidhun, B., "Synthesis, Characterization and Ameliorative Properties of Food, Formulation and Cosmetic Additives: Case Study of Zinc Oxide Nanoparticles", *Journal of Excipients Food Chemicals*, Vol. 11, No. 4, pp. 79-92, (2020).
6. Anbalagan, A.K., Gupta, S., Kumar, A., Haw, S.C., Kulkarni, S.S., Tai, N.H., Tseng, F.G., Hwang, K.C., and Lee, C.H., "Gamma Ray Irradiation Enhances the Linkage of Cotton Fabrics Coated with ZnO Nanoparticles", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 25, pp. 15129-15135, (2020).
7. Golmohammadi, M., Honarmand, M., and Ghanbari, S., "Spectroscopy B: A Green Approach to Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Jujube Fruit Extract and their Application in Photocatalytic Degradation of Organic Dyes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 229, Pp. 117961, (2020).
8. Kumar, M., Bansal, M., and Garg, R., "An Overview of Beneficiary Aspects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance of Cement Composites", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 43, pp. 892-898, (2021).
9. Alimohamady, R., Aliarabi, H., Bruckmaier, R.M., and Christensen, R.G., "Effect of Different Sources of Supplemental Zinc on Performance, Nutrient Digestibility, and Antioxidant Enzyme Activities in Lamb", *Biological Trace Element Research*, Vol. 189, No. 1, pp. 75-84, (2019).
10. Huang, S., Wu, W., Su, Y., Qiao, L., and Yan, Y., "Insight into the Corrosion Behaviour and Degradation Mechanism of Pure Zinc in Simulated Body Fluid", *Corrosion Science*, Vol. 178, pp. 109071, (2021).
11. Machotová, J., Kalendová, A., Voleská, M., Steinerová, D., Pejchalová, M., Knotek, P., and Zárybnická, L., "Waterborne Hygienic Coatings Based on Self-Crosslinking Acrylic Latex with Embedded Inorganic Nanoparticles: A Comparison of Nanostructured ZnO and MgO as Antibacterial Additives", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147, pp. 105704, (2020).
12. El-Trass, A., ElShamy, H., El-Mehasseb, I., and El-Kemary, M., "CuO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical Properties and Interaction with Amino Acids", *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 7, pp. 2997-3001, (2012).
13. Sultana, J., Paul, S., Saha, R., Sikdar, S., Karmakar, A., and Chattopadhyay, S., "Optical and Electronic Properties of Chemical Bath Deposited P-CuO and N-ZnO Nanowires on Silicon Substrates: P-CuO/N-ZnO Nanowires Solar Cells with High Open-Circuit Voltage and Short-Circuit Current", *Thin Solid Films*, Vol.

699, pp. 137861, (2020).

14. Ahmad, R., Khan, M., Mishra, P., Jahan, N., Ahsan, M. A., Ahmad, I., Khan, M.R., Watanabe, Y., Syed, M. A., and Furukawa, H., "Engineered Hierarchical CuO Nanoleaves Based Electrochemical Nonenzymatic Biosensor for Glucose Detection", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 168, No. 1, pp. 017501, (2021).
15. Patil, P., Nakate, U.T., Nakate, Y.T., and Ambare, R.C., "Acetaldehyde Sensing Properties Using Ultrafine CuO Nanoparticles", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 101, pp. 76-81, (2019).
16. Tan, R., Wei, Z., Liang, J., Lv, Z., Chen, B., Qu, J., Yan, W., and Ma, J., "Enhanced Open-Circuit Photovoltage and Charge Collection Realized in Pearl-Like NiO/CuO Composite Nanowires Based P-Type Dye Sensitized Solar Cells", *Materials Research Bulletin*, Vol. 116, pp. 131-136, (2019).
17. Pan, Y., Jiang, S., Xiong, W., Liu, D., Li, M., He B., Fan, X., and Luo, D., "Supported CuO Catalysts on Metal-Organic Framework (Cu-UiO-66) for Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of 4-Chlorophenol in Wastewater", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 291, pp. 109703, (2020).
18. Almasi, H., Jafarzadeh, P., and Mehryar, L., "Fabrication of Novel Nanohybrids by Impregnation of CuO Nanoparticles into Bacterial Cellulose and Chitosan Nanofibers: Characterization, Antimicrobial and Release Properties", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 186, pp. 273-281, (2018).
19. Shaheen, T.I., Fouda, A., and Salem, S.S., "Integration of Cotton Fabrics with Biosynthesized CuO Nanoparticles for Bactericidal Activity in the Terms of their Cytotoxicity Assessment", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 60, No. 4, pp. 1553-1563, (2021).
20. Tharchanaa, S., Priyanka, K., Preethi, K., and Shanmugavelayutham, G., "Facile Synthesis of Cu and CuO Nanoparticles from Copper Scrap Using Plasma Arc Discharge Method and Evaluation of Antibacterial Activity", *Materials Technology*, Vol. 36, No. 2, pp. 97-104, (2021).
21. Baiyasi, R., Gallagher, M.J., McCarthy, L.A., Searles, E.K., Zhang, Q., Link, S., and Landes, C.F., "Quantitative Analysis of Nanorod Aggregation and Morphology from Scanning Electron Micrographs Using Semseg", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 124, No. 25, pp. 5262-5270, (2020).
22. Fatieiev, Y., Croissant, J.G., Alamoudi, K., and Khashab, N.M., "Cellular Internalization and Biocompatibility of Periodic Mesoporous Organosilica Nanoparticles with Tunable Morphologies: From Nanospheres to Nanowires", *ChemPlusChem*, Vol. 82, No. 4, pp. 631-637, (2017).
23. Wang, X., He, J., Yu, B., Sun, B., Yang, D., Zhang, X., Zhang, Q., Zhang, W., Gu, L., and Chen, Y., "Cose2 Nanoparticles Embedded Mof-Derived Co-Nc Nanoflake Arrays as Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 258, pp. 117996, (2019).
24. Habibi, S., and Jamshidi, M., "Synthesis of Tio2 Nanoparticles Coated on Cellulose Nanofibers with Different Morphologies: Effect of the Template and Sol-Gel Parameters", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 109, pp. 104927, (2020).
25. Dastan, D., "Effect of Preparation Methods on the Properties of Titania Nanoparticles: Solvothermal Versus Sol–Gel", *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 11, pp. 1-13, (2017).
26. Piñero, S., Camero, S., and Blanco, S., "Silver Nanoparticles: Influence of the Temperature Synthesis on the

Particles' Morphology", *Journal of Physics: Conference Series,* Vol. 786, No. 1, IOP Publishing, (2017).

27. Lu, J., Wang, J., Hassan, K.T., Talmantaite, A., Xiao, Z., Hunt, M.R., and Šiller, L., "Morphology Control of Nickel Nanoparticles Prepared in Situ within Silica Aerogels Produced by Novel Ambient Pressure Drying", *Scientific Reports,* Vol. 10, No. 1, pp. 1-9, (2020).
28. Maharsi, R., Septianto, R., Rohman, F., Iskandar, F., Devianto, H., and Budhi, Y., "Effect of Temperature and Precursor Concentration on the Morphology of Cu/γ-al2o3 Prepared Via Urea Combustion Method", *Materials Research Express,* Vol. 4, No. 4, pp. 044002, (2017).
29. Yu, L., Zhang, G., Wu, Y., Bai, X., and Guo, D., "Cupric Oxide Nanoflowers Synthesized with a Simple Solution Route and their Field Emission", *Journal of Crystal Growth,* Vol. 310, No. 12, pp. 3125-3130, (2008).
30. Li, Z., Wang, J., Wang, N., Yan, S., Liu, W., Fu, Y.Q., and Wang, Z., "Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Flower-Like Cuo Nanostructures with Porous Nanosheets for Excellent H2S Sensing", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 725, pp. 1136-1143, (2017).
31. Zhang, H., Feng, J., and Zhang, M., "Preparation of Flower-Like Cuo by a Simple Chemical Precipitation Method and their Application as Electrode Materials for Capacitor", *Materials Research Bulletin,* Vol. 43, No. 12, pp. 3221-3226, (2008).
32. Zou, Y., Li, Y., Zhang, N., and Liu, X., "Flower-Like Cuo Synthesized by Ctab-Assisted Hydrothermal Method", *Bulletin of Materials Science,* Vol. 34, No. 4, pp. 967-971, (2011).
33. Yang, Z., Xu, J., Zhang, W., Liu, A., and Tang, S., "Controlled Synthesis of Cuo Nanostructures by a Simple Solution Route", *Journal of Solid State Chemistry,* Vol. 180, No. 4, pp. 1390-1396, (2007).
34. Yu, L., Zhang, G., Li, S., Xi, Z., and Guo, D., "Fabrication of Arrays of Zinc Oxide Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solution under an External Voltage", *Journal of Crystal Growth,* Vol. 299, No. 1, pp. 184-188, (2007).
35. Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K., He, X., and Sun, F., "Hierarchical Nanostructures of Cupric Oxide on a Copper Substrate: Controllable Morphology and Wettability", *Journal of Materials Chemistry,* Vol. 16, No. 45, pp. 4427-4434, (2006).
36. Chun Zeng, H., "Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials", *Current Nanoscience,* Vol. 3, No. 2, pp. 177-181, (2007).
37. Wen, J., Hu, Y., Zhu, K., Li, Y., and Song, J., "High-Temperature-Mixing Hydrothermal Synthesis of Zno Nanocrystals with Wide Growth Window", *Current Applied Physics,* Vol. 14, No. 3, pp. 359-365, (2014).
38. Joo, J., Chow, B.Y., Prakash, M., Boyden, E.S., and Jacobson, J.M., "Face-Selective Electrostatic Control of Hydrothermal Zinc Oxide Nanowire Synthesis", *Nature Materials,* Vol. 10, No. 8, pp. 596-601, (2011).